Ueber die Auflöslichkeit

schwerlöslicher Verbindungen

in wässerigen Zuckerlösungen.

Eine von der philosophischen Facultät der
Universität Rostock

genehmigte

Promotions-Schrift

von

Max Jacobsthal,
Dr. Phil.

Berlin, 1868.
Druck der C. Feister'schen Buchdruckerei (L. Mewes),
Wilhelms-Platz No. 4.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0137

Für die Erklärung einer sehr grossen Zahl von Erscheinungen aus dem practischen Betriebe der Zuckerfabrication würde es von entschiedenem Nutzen sein, wenn das Verhalten einiger Verbindungen, namentlich der schwer in Wasser löslichen, welche man bei der Reinigung des Rübensaftes durch Kalk, d. i. bei der sogenannten Scheidung, grösstentheils entfernt, für sich gegen Zuckerlösungen bekannt sein würde.

Bisher kannte man das Verhalten einiger in Wasser schwerlöslichen Verbindungen gegen Zuckerkalk-Lösungen, und es liegen hierüber mehrere Arbeiten vor. So wies z. B. Barreswil*) nach, als er beobachtet hatte, dass alkalische Runkelrüben-Melassen beim Uebergiessen mit Säuren heftig aufbrausten, dass kohlensaurer Kalk in einer Lösung von Zuckerkalk löslich ist, was namentlich dadurch bestätigt wurde, dass sich beim Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von Zuckerkalk diese nicht sogleich trübte und dass ein Gemenge von Chlorcalcium und kohlensaurem Natron in einer Lösung von Zuckerkalk keinen Niederschlag gab. Ferner beobachtete Bobierre,**) dass sich

*) Comptes rendus XXXII, p. 469.
**) Comptes rendus XXXII, p. 859.

phosphorsaurer Kalk, $3\,CaO, PO^5$, in einer Lösung von Zuckerkalk löse, und zwar frisch gefällter reichlicher, als vorher geglühter. So bemerkte auch Dubrunfaut,*) dass schon Heinrich Rose das auffallende Auflösungsvermögen der Verbindungen des Zuckers mit Alkalien beobachtet habe, und dass Peligot die Eigenschaft des Zuckerkalk, Metalloxyde aufzulösen, ausser Zweifel setzte.

Nach diesen Angaben kommt also dem Zuckerkalk die Eigenschaft zu, schwerlösliche Verbindungen aufzulösen. Aber auch wässerige Zuckerlösungen vermögen solche Verbindungen in Lösung zu bringen, wie dies namentlich die Untersuchungen von Schrader, Cunze und Sostmann bestätigt haben. Ersterer**) bemerkte, dass bei der Zuckergewinnung aus unreifen Rüben während der Concentration des Saftes auf den Schlangen der Verdampfapparate eine Inkrustation vor sich ging, und dass sich auch auf den Dicksaftfiltern ein weisser Ueberzug bildete, welcher der Betriebsknochenkohle ein unscheinbares Aeussere giebt und ihre Wirkungsfähigkeit vermindert. Er untersuchte diese in zolldicken Lagen auftretende Ablagerung, die in heissem Wasser weniger löslich war, als in kaltem und fand sie aus citronensaurem Kalke bestehend. Cunze***) wies ferner nach, dass der Niederschlag aus einem Dicksaftapparate hauptsächlich oxalsaurer Kalk war, es fanden sich darin 64,24 Proc., was insofern eigenthümlich erscheint, als man glauben sollte, dass der oxalsaure Kalk, der in alkalischen Flüssigkeiten, ja selbst in einigen verdünnten organischen Säuren, z. B. Essigsäure, nur wenig löslich ist, nach der Scheidung aus dem Rübensafte entfernt sein und einen Bestandtheil des Scheideschlammes bilden müsste. Das Unrichtige dieser Voraussetzung hat sich aber nach den Untersuchungen von Cunze ergeben; der von ihm untersuchte Niederschlag war in dem Zuckersafte gelöst gewesen.

Ueber das Verhalten des Gypses gegen Zuckerlösungen veröffentlichte Sostmann†) eine Arbeit, in der er zeigte,

„dass Gyps, von welchem 1 Theil in 500 Theilen Wasser „sich löst, von reinen Zuckerlösungen um so mehr aufgenom„men wird, je concentrirter diese ist.“

Auf das Nähere dieser Arbeit werde ich bei meinen Versuchen

*) Comptes rendus Avril 1851, No. 14.

**) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 121, S. 370.

***) Ztschrft. f. R.-Z.-Industrie Bd. 16, S. 177.

†) Ztschrft. f. R.-Z.-Industrie Bd. 16, S. 517.

über schwefelsauren Kalk zu sprechen kommen, weil die Resultate derselben mit den meinigen nicht nur nicht übereinstimmen, sondern geradezu das Entgegengesetzte besagen.

Da bis jetzt nur über das Verhalten des Gypses gegen verschiedene Zuckerlösungen eingehendere Versuche angestellt sind, und es mir nicht unwichtig erschien, auch das Verhalten von anderen in den verschiedenen Stadien der Zuckerfabrication auftretenden schwerlöslichen Verbindungen gegen wässerige Zuckerlösungen kennen zu lernen, so veranlasste mich dies, hierüber eine Reihe von Versuchen vorzunehmen, deren Beschreibung und Resultate ich hiermit vorzulegen mir erlaube.

Bevor ich aber zu den einzelnen Versuchen übergehe, fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. Scheibler, in dessen Laboratorium folgende Untersuchungen ausgeführt wurden, meinen Dank auszusprechen.

Für meine Versuche wählte ich folgende 6 Verbindungen: schwefelsauren Kalk, kohlensauren Kalk, oxalsauren Kalk, basisch-phosphorsauren Kalk ($3\,CaO, PO^5$), citronensauren Kalk und kohlensaure Magnesia, die ich alle selbst darstellte, wie ich später bei den einzelnen Versuchsreihen näher angeben werde. Als Lösungsmittel bediente ich mich ausser reinem Wasser 5 verschiedener Zuckerlösungen, einer 5, 10, 15, 20 und 30procentigen, d. h. ich wog 12,5; 25; 37,5; 50 und 75 Grm. Zucker ab, löste sie in Bechergläsern mit Wasser auf und führte diese Lösungen in 250 C.-C. fassende Kolben über, aber so, dass dieselben noch nicht bis zur Marke gefüllt waren. Nachdem hierauf das betreffende Salz im Ueberschuss in die Kolben geschüttet war, wurden diese eine Zeit lang auf dem Wasserbade erhitzt; erst nach dem Erkalten wurden die Kolben bis zur Marke gefüllt, von Zeit zu Zeit tüchtig geschüttelt und blieben so vier bis fünf Tage stehen, so dass man annehmen konnte, dass die verschiedenen Flüssigkeiten von den hinzugethanen Salzen gesättigt waren. Nach dieser Zeit wurden die Lösungen filtrirt, und von dem Filtrate je 200 C.-C. in ein Becherglas pipettirt. Um nun zu erfahren, wieviel die verschiedenen Wasser- und Zuckerlösungen in Lösung gebracht haben, hätte man diese in der Platinschale auf dem Wasserbade bis zur Trockne eindampfen und darauf den Rückstand, der hauptsächlich aus viel Zucker neben wenig Salzen bestand, veraschen müssen. Da es mir aber schwierig erschien, die Veraschung grosser Zucker-

mengen, wie sie doch in den 20- und 30procentigen Lösungen enthalten sind, in der Platinschale vornehmen zu können, ohne fürchten zu müssen, Verluste zu erleiden, so suchte ich diese Operation dadurch zu vereinfachen, dass ich den in den Lösungen befindlichen Zucker zuerst durch Schwefelsäure in Traubenzucker und diesen dann durch Hefe in Alkohol und Kohlensäure verwandelte. Ich verfuhr dabei folgendermassen. Ich brachte in jede der Zuckerlösungen, nachdem sie längere Zeit, behufs der Invertirung, mit Schwefelsäure erhitzt waren, 1 Grm. sogenannte Presshefe. Doch die Gährung trat nicht ein, trotzdem alle dazu nöthigen Bedingungen erfüllt zu sein schienen. Nachdem ich aber den Lösungen noch 5 Grm. Hefe zugesetzt hatte, konnte man sogleich die äusseren Zeichen der Gährung beobachten; eine innere Bewegung entstand in den Flüssigkeiten und eine Gasentwickelung begann, die bis zur Beendigung der Gährung währte. Nach ungefähr vier Tagen war der Gährungsprozess beendet, bei den dünneren Lösungen schon früher. Die Lösungen wurden hierauf auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine breiige Masse zurückblieb. Nachdem diese im Trockenschrank zur völligen Trockne gebracht war, wurde sie in der Platinschale verkohlt und verascht, was sehr rasch von Statten ging. Aus der Platinschale wurde die Asche in einen vorher gewogenen Platintiegel übergeführt, worin sie nochmals geglüht wurde. Nach Abzug des Gewichtes der Hefen- und Zuckerasche erhielt ich die dem gelösten Salze entsprechende Aschenmenge.

Der eben beschriebenen Operation bediente ich mich bei der Gypsreihe; ich glaubte sie aber bei den übrigen Versuchsreihen nicht weiter anwenden zu dürfen, weil durch die Asche der Hefe vielleicht eine Fehlerquelle entstanden sein könnte. In Folge dessen wählte ich für die übrigen Reihen eine Methode, deren Beschreibung hier ihren Ort haben soll. Vorher erwähnte ich schon, dass die 200 C.-C. betragenden Flüssigkeiten, um in ihnen die in Lösung gebrachte Salzmenge festzustellen, zur Trockne eingedampft und die Rückstände verbrannt werden müssten. Die hieraus resultirende Kohle würde nun nach der gewöhnlichen Methode dadurch in Asche verwandelt, dass man ihr durch Auskochen mit Wasser die löslichen Salze entzieht und die rückständige Kohle aufs Neue glüht, wobei sie dann leicht verglimmt, um darauf den hierbei bleibenden Glührückstand mit dem erhalte-

nen Wasserauszuge zu vereinigen, abzudampfen und zum dritten Male, behufs völliger Entwässerung, zu glühen. Diese Methode, die schon ihrer Langwierigkeit wegen nicht empfehlenswerth ist, erhielt eine wesentliche Verbesserung durch Scheibler, welcher die Einäscherung unter Zuhülfenahme von Schwefelsäure bewirkte. Ich habe, indem ich mich dieser Art der Veraschung bediente, stets bei nur einmaligem Glühen in der Muffel eine vollständig kohlenfreie, blendend weisse Asche erhalten, und zwar in ganz kurzer Zeit.

Ich fahre jetzt mit der Schilderung meiner Versuche fort. Die Lösungen, ich spreche nur von den Zuckerlösungen, wurden mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, in eine Platinschale gebracht und auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich die Flüssigkeiten dunkelbraun zu färben und zu verdicken begannen. Die Platinschale setzte ich dann auf eine auf einem Dreifuss ruhende eiserne Schale, die mit einem Drahtnetz belegt war, und brachte Anfangs eine mässige Flamme unter dieselbe, um das Herumspritzen der Schwefelsäure zu verhindern, wobei ich fortwährend mit einem Platindrahte in der Schale herumrührte. Erst dann durfte ich es wagen, die Platinschale dem freien Feuer auszusetzen, als die Masse ganz trocken geworden war und Dämpfe von schwefliger Säure und brenzlichen Producten zu entweichen begannen, wobei die Kohle vollständig zusammenbackte, ohne sich jedoch merklich aufzublähen. Die so gewonnene Zuckerkohle konnte nun verascht werden. Da es aber fast unmöglich ist, durch Erhitzen und Glühen über der Gasflamme, mag dieselbe auch noch so stark sein, eine völlig kohlenfreie Asche zu erhalten, weil die Kohle ganz mit leicht schmelzbaren Salzen durchdrungen ist, die den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoff zu den Kohletheilchen verhindern, so bediente ich mich bei meinen Versuchen einer aus Platinblech verfertigten Muffel, wie sie von Scheibler construirt ist und in seinem Laboratorium mit günstigem Erfolge in Anwendung gebracht wird. Diese aus zwei dünnen Platinblechen durch Zusammenfalten gebildete Muffel ruht auf zwei Platindrähten, die in einem viereckigen Eisenrahmen ausgespannt sind, der zwei etwas höhere und zwei niedrigere Füsse hat, so dass die Muffel um ein Geringes schräge liegt, wodurch die Luftcirculation innerhalb derselben erleichtert wird.

Was nun die Veraschung für meine Versuche anbetrifft, so wurde die Zuckerkohle, die in der Platinschale vorsichtig zerstückelt war, portionsweise in eine kleine runde Platinschale mit flachem Boden ge-

bracht und diese in die Muffel geschoben, unter welcher zwei kräftige Gasflammen brannten. Nach ungefähr einer halben Stunde war die Kohle verascht und es konnte neue Kohle in die Platinschale gebracht werden. War die Veraschung für den betreffenden Versuch beendet, so wurde das Platinschälchen nebst seinem Inhalt gewogen; nach Abzug des vorher ermittelten Gewichts des Schälchens und des der Zuckerasche erhielt ich die Menge des in der Zuckerlösung gelösten Salzes.

Zur Bereitung der verschiedenen Zuckerlösungen hatte ich mir eine grössere Quantität der feinsten Raffinade verschafft, deren Aschenmenge ich nach der eben angegebenen Methode aus 10 Grm.*) bestimmte.

Die Wasserlösungen hatte ich, mit Ausnahme derer der Gypsreihe, der Analogie wegen ebenfalls mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, in einem vorher gewogenen Platintiegel eingedampft und nach Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure den Rückstand geglüht und gewogen.

Nachdem ich die allgemeine Ausführung meiner Versuche zu schildern versucht habe, komme ich zu den einzelnen Reihen selbst.

I. Versuche mit schwefelsaurem Kalk.

Der schwefelsaure Kalk wurde dargestellt durch Zersetzung von Chlorcalcium mit Schwefelsäure und Auswaschen.

In 200 C.-C. gab die

a) 0 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,4190 CaO, SO^3

b) 5 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,4484 Asche,

nach Abzug der Aschen von

6 Grm. Hefe**) . . . . . = 0,0570

und 10 Grm. Zucker . . . . . = 0,0022

0,0592

bleiben . . . . . 0,3892 CaO, SO^3

c) 10 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,4062 Asche,

nach Abzug der Aschen von

6 Grm. Hefe . . . . . = 0,0570

und 20 Grm. Zucker . . . . . = 0,0044

0,0614

bleiben . . . . . 0,3448 CaO, SO^3

*) 10 Grm. Zucker gaben 0,0022 Grm. Asche.

**) 1 Grm. Hefe gab 0,0095 Grm. Asche.

d) 15 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,3822 Asche,
nach Abzug der Aschen von
6 Grm. Hefe . . . . . = 0,0570
und 30 Grm. Zucker . . . . . = 0,0066
0,0636
bleiben . . . . . 0,3186 CaO, SO^3

e) 20 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,3735 Asche,
nach Abzug der Aschen von
6 Grm. Hefe . . . . . = 0,0570
und 40 Grm. Zucker . . . . . = 0,0088
0,0658
bleiben . . . . . 0,3077 CaO, SO^3

f) 30 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,3368 Asche,
nach Abzug der Aschen von
6 Grm. Hefe . . . . . = 0,0570
und 60 Grm. Zucker . . . . . = 0,0132
0,0702
bleiben . . . . . 0,2666 CaO, SO^3.

II. Versuche mit kohlensaurem Kalk.

Der kohlensaure Kalk wurde erhalten durch die Fällung von Chlorcalcium mit kohlensaurem Ammoniak.

Der in den Lösungen befindliche kohlensaure Kalk wurde durch den Zusatz von Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk verwandelt; die Resultate in dieser Form gewogen sind nun folgende.

In 200 C.-C. gab die

a) 0 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0073 CaO, SO^3
b) 5 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0119 Asche,
nach Abzug der Asche von
10 Grm. Zucker . . . . = 0,0022
bleiben . . . . . 0,0097 CaO, SO^3

c) 10 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0092 Asche,
nach Abzug der Asche von
20 Grm. Zucker . . . . = 0,0044
bleiben . . . . . 0,0048 CaO, SO^3

d) 15 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0130 Asche,
nach Abzug der Asche von
30 Grm. Zucker . . . . = 0,0066
bleiben . . . . . 0,0064 CaO, SO^3

e) 20 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0147 Asche,
nach Abzug der Asche von
40 Grm. Zucker . . . . = 0,0088
bleiben . . . . . 0,0059 CaO, SO^3

f) 30 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0155 Asche,
nach Abzug der Asche von
60 Grm. Zucker . . . . = 0,0132
bleiben . . . . . 0,0023 CaO, SO^3.

Diese Resultate geben auf kohlensauren Kalk berechnet nach der Proportion:

68 : 50 = die gefundene Menge CaO, SO^3 : x, folgende Werthe:

a) 0,00537
b) 0,00713
c) 0,00559
d) 0,00471
e) 0,00434
f) 0,00169

III. Versuche mit oxalsaurem Kalk.

Der oxalsaure Kalk wurde dargestellt durch die Fällung von Chlorcalcium mit oxalsaurem Ammoniak.

Wie bei der vorhergehenden Reihe verwandelte sich der in den Lösungen befindliche oxalsaure Kalk durch die zugesetzte Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk; es werden daher auch bei dieser Versuchsreihe erst die Resultate in der Form von schwefelsaurem Kalk aufgeführt werden.

In 200 C.-C. gab die

a) 0 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0070 CaO, SO^3
b) 5 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0122 Asche,
nach Abzug der Asche von
10 Grm. Zucker . . . . = 0,0022
bleiben . . . . . 0,0100 CaO, SO^3

c) 10 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0105 Asche,
nach Abzug der Asche von
30 Grm. Zucker . . . . = 0,0044
bleiben . . . . . 0,0061 CaO, SO^3

d) 15 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0092 Asche,
nach Abzug der Asche von
30 Grm. Zucker . . . . = 0,0066
bleiben . . . . . 0,0026 CaO, SO^3

e) 20 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0105 Asche,
nach Abzug der Asche von
40 Grm. Zucker . . . . = 0,0088
bleiben . . . . . 0,0017 CaO, SO^3

f) 30 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0134 Asche,
nach Abzug der Asche von
60 Grm. Zucker . . . . = 0,0132
bleiben . . . . . 0,0002 CaO, SO^3.

Auf oxalsauren Kalk berechnet geben diese Resultate nach der Proportion:

68 : 64 = die gefundene Menge CaO, SO^3 : x, folgende Werthe:

a) 0,00659
b) 0,00941
c) 0,00574
d) 0,00245
e) 0,00160
f) 0,00019

IV. Versuche mit basisch-phosphorsaurem Kalk, 3 CaO, PO^5.

Ich stellte den basisch-phosphorsauren Kalk zuerst aus Knochenkohle dar, indem ich dieselbe mit Salzsäure versetzte und aus der durch diese in Lösung gebrachten und filtrirten Flüssigkeit den basisch-phosphorsauren Kalk durch Ammoniak fällte. Nachdem der so erhaltene Niederschlag durch häufiges Decantiren so lange ausgewaschen war, bis keine Reaction auf Chlor mehr erfolgte, wurde der phosphorsaure Kalk im Ueberschuss in die verschiedenen Lösungen gethan. Als ich dieselben nach mehreren Tagen filtrirte, zeigte es sich, dass die Filtrate

mehr oder minder trübe waren; sie wurden auch nicht klar, als ich sie noch einige Male filtrirte. Allem Anschein und dem eigenthümlichen Leimgeruche nach waren die in der Knochenkohle noch befindlichen Leimsubstanzen mit in Lösung gekommen und hatten sich in derselben suspendirt. In Folge dessen mussten die Filtrate verworfen und der basisch-phosphorsaure Kalk auf andere Weise dargestellt werden. Dies geschah durch die Fällung einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcalcium mit überschüssigem phosphorsauren Natron.

Beim Eindampfen und Glühen mit Schwefelsäure hatte sich der basisch-phosphorsaure Kalk in eine Verbindung zersetzt, deren Formel ich durch zwei Versuche annähernd gefunden habe. Ich hatte zu diesem Zwecke eine bei 100 Grad getrocknete Menge 3 CaO, PO^5 im Platintiegel abgewogen, dieselbe mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, die überschüssige Säure vorsichtig verjagt und den Rückstand so lange geglüht, bis ich ein constantes Gewicht erhielt. Dies war nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure grösser geworden, und es hatte sich aus 3 CaO, PO^5 die Verbindung 2 CaO, PO^5 + CaO, SO^3 gebildet, was ich in folgenden zwei Versuchen näher darlegen werde.

Erster Versuch.

Angewandte Menge 3 CaO, PO^5 = 0,4364.

Nach dem Glühen mit Schwefelsäure ergab sich ein Gewicht von 0,5437.

Nach der Proportion:

3 CaO, PO^5 : 2 CaO, PO^5 + CaO, SO^3 = 0,4364 : x oder

155 . . . : . . . . . 195 . . . . . = 0,4364 : x

erhalte ich eine Zahl, welche der gefundenen nahe kommt, nämlich 0,5490.

Zweiter Versuch.

Angewandte Menge 3 CaO, PO^5 = 0,2119.

Das nach dem Glühen mit Schwefelsäure erhaltene Gewicht war 0,2708.

Aus der Proportion:

155 : 195 = 0,2119 : x

resultirt die Zahl 0,2666, die der vorher ermittelten annähernd gleich ist.

Es bestätigt sich also auch durch diesen Versuch, dass 3 CaO, PO^5

durch Erhitzen mit Schwefelsäure sich in 2 CaO, PO^5 + CaO, SO^3 zersetzt.

Die Resultate in dieser Form gewogen sind nun folgende:

In 200 C.-C. gab die

a) 0 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0073 2CaO, PO^5 + CaO, SO^3

b) 5 proc. Zuckerlösung . . . . 0,0093 Asche,
nach Abzug der Asche von
10 Grm. Zucker . . = 0,0022
bleiben. . . . . 0,0071 2 CaO, PO^5 + CaO, SO^3

c) 10 proc. Zuckerlösung . . . . 0,0070 Asche,
nach Abzug der Asche von
20 Grm. Zucker . . . = 0,0044
bleiben . . . . . 0,0026 2 CaO, PO^5 + CaO, SO^3

d) 15 proc. Zuckerlösung . . . . 0,0101 Asche,
nach Abzug der Asche von
30 Grm. Zucker . . . = 0,0066
bleiben . . . . . 0,0035 2 CaO, PO^5 + CaO, SO^3

e) 20 proc. Zuckerlösung . . . . 0,0133 Asche,
nach Abzug der Asche von
40 Grm. Zucker . . . = 0,0088
bleiben . . . . . 0,0045 2 CaO, PO^5 + CaO, SO^3

f) 30 proc. Zuckerlösung . . . . 0,0144 Asche,
nach Abzug der Asche von
60 Grm. Zucker . . . = 0,0132
bleiben . . . . . 0,0012 2 CaO, PO^5 + CaO, SO^3.

Auf 3 CaO, PO^5 berechnet geben diese Resultate nach der Proportion:

195 : 155 = die gefundene Menge 2 CaO, PO^5 + CaO, SO^3 : x

folgende Werthe:

a) 0,00580
b) 0,00564
c) 0,00207
d) 0,00278
e) 0,00357
f) 0,00095

V. Versuche mit citronensaurem Kalk.

Zur Darstellung des citronensauren Kalks versetzte ich eine mit Ammoniak gesättigte Auflösung von Citronensäure mit überschüssigem Chlorcalcium. Ein Niederschlag bildete sich aber erst, nachdem die Flüssigkeit längere Zeit erwärmt war.

Bei dieser Versuchsreihe genügten schon 100 C.-C. von den Lösungen zur Bestimmung des in denselben gelösten citronensauren Kalks, weil letzterer in Vergleich mit den andern Verbindungen, schwefelsaurer Kalk ausgenommen, bedeutend mehr löslich ist.

Ich stelle die Resultate zuerst wieder in Form von schwefelsaurem Kalk hin.

In 100 C.-C. gab die

a) 0 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0495 CaO, SO^3

b) 5 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0442 Asche,
nach Abzug der Asche von
6 Grm. Zucker . . . . . = 0,0011
bleiben . . . . . 0,0431 CaO, SO^3

c) 10 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0400 Asche,
nach Abzug der Asche von
10 Grm. Zucker . . . . . = 0,0022
bleiben . . . . . 0,0378 CaO, SO^3

d) 15 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0444 Asche,
nach Abzug der Asche von
15 Grm. Zucker . . . . . = 0,0033
bleiben . . . . . 0,0411 CaO, SO^3

e) 20 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0440 Asche,
nach Abzug der Asche von
20 Grm. Zucker . . . . . = 0,0044
bleiben . . . . . 0,0396 CaO, SO^3

f) 30 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0463 Asche,
nach Abzug der Asche von
30 Grm. Zucker . . . . . = 0,0066
bleiben . . . . . 0,0397 CaO, SO^3.

Auf citronensauren Kalk berechnet geben diese Resultate nach der Proportion:

$CaO, SO^3 : 3\,CaO, C^{12}H^5O^{11} =$ die gefundene Menge $CaO, SO^3 : x$

oder

$68 : 249 =$ die gefundene Menge $CaO, SO^3 : x$

folgende Werthe:

a) 0,18127
b) 0,15784
c) 0,13843
d) 0,15051
e) 0,14535
f) 0,14538

VI. Versuche mit kohlensaurer Magnesia.

Durch Fällung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Natron erhielt ich kohlensaure Magnesia.

Die mit Schwefelsäure versetzten Lösungen verwandelten die darin enthaltene kohlensaure Magnesia in schwefelsaure Magnesia. Da sich letztere Verbindung beim Glühen zersetzt, indem sie einen Theil der Schwefelsäure verliert, so brachte ich, nachdem die Kohle in der Muffel verascht war, zu der Asche ein wenig kohlensaures Ammoniak, glühte das Ganze und erhielt die sogenannte Magnesia usta.

Als Magnesia gewogen resultiren aus den verschiedenen Lösungen folgende Zahlen:

In 200 C.-C. gab die

a) 0 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0302 MgO.
b) 5 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0212 Asche,
nach Abzug der Asche von
10 Grm. Zucker . . . . . = 0,0022
bleiben . . . . . 0,0190 MgO.
c) 10 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0228 Asche,
nach Abzug der Asche von
20 Grm. Zucker . . . . = 0,0044
bleiben . . . . . 0,0184 MgO.
d) 15 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0251 Asche,
nach Abzug der Asche von
30 Grm. Zucker . . . . = 0,0066
bleiben . . . . . 0,0185 MgO.

e) 20 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0291 Asche,
nach Abzug der Asche von
40 Grm. Zucker . . . . = 0,0088
bleiben . . . . . 0,0203 MgO.

f) 30 proc. Zuckerlösung . . . . . 0,0402 Asche,
nach Abzug der Asche von
60 Grm. Zucker . . . . = 0,0132
bleiben . . . . . 0,0270 MgO.

Auf kohlensaure Magnesia berechnet erhält man nach der Proportion:

20 : 42 = die gefundene Menge Magnesia : x

folgende Werthe:

a) 0,06342
b) 0,03990
c) 0,03864
d) 0,03885
e) 0,04263
f) 0,05670

Die bei den einzelnen Versuchsreihen aufgeführten Resultate habe ich auf 1000 Volum-Theile Lösung berechnet und stelle sie in der folgenden Tabelle zusammen.

Tabelle I.

In 1000 C.-C.	0 Procent	5 Procent	10 Procent	15 Procent	20 Procent	30 Procent
CaO, SO^3	2,0950	1,9460	1,7240	1,5930	1,5385	1,3330
CaO, CO^2	0,02685	0,03565	0,02795	0,02355	0,02170	0,00845
CaO, C^2O^3	0,03295	0,04705	0,02870	0,01225	0,00800	0,00095
3 CaO, PO^5	0,02900	0,02820	0,01035	0,01390	0,01785	0,00475
3 CaO, $C^{12}H^5O^{11}$ . . .	1,8127	1,5784	1,3843	1,5051	1,4535	1,4538
MgO, CO^2	0,31710	0,19950	0,19320	0,19425	0,21315	0,28350

Aus vorstehender Tabelle ergiebt sich im Allgemeinen, dass concentrirte Zuckerlösungen weniger von den angewandten Salzen lösen, als verdünnte. Eine Ausnahme hiervon macht nur die kohlensaure

Magnesia. Ohne Ausnahme trifft dies zu bei'm schwefelsauren, kohlensauren und oxalsauren Kalk.

Sostmann fand, dass die Lösungsfähigkeit des Gypses zunehme mit der steigenden Concentration der Zuckerflüssigkeiten, im Widerderspruch mit meinen Versuchen. Doch ist zu beachten, dass Sostmann mit heissen Lösungen arbeitete, während vorstehende Zahlen sich auf Lösungen von ungefähr 17 Grad C. beziehen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen der kohlensaure und oxalsaure Kalk. Destillirtes Wasser löst davon bedeutend weniger, als eine 5 procentige Zuckerlösung. Beim kohlensauren Kalk findet dies auch Anwendung auf die 10 procentige Lösung, die noch 0,00110 Grm. kohlensauren Kalk mehr zu lösen im Stande ist, als Wasser. Vergleicht man ferner die Zahlen der beiden Reihen „kohlensaurer und oxalsaurer Kalk" unter sich, so findet man bei gleichmässig zunehmendem Zuckergehalt der Flüssigkeiten bei'm oxalsauren Kalk eine bedeutend grössere Abnahme der Löslichkeit, als bei'm kohlensauren Kalk. Hieraus erklärt sich auch der hohe Procentgehalt an oxalsaurem Kalk in dem Niederschlag der Dicksaftkasten, den Cunze untersuchte. Bei der Concentration, die der Saft erlitten hatte, — der Dünnsaft entspricht ungefähr einer 5 procentigen, der Dicksaft einer 30 procentigen Zuckerlösung — war es nicht möglich, dass sämmtlicher oxalsaurer Kalk, welcher im Dünnsaft war, im Dicksafte aufgelöst blieb.

Der phosphorsaure Kalk verhält sich insofern ähnlich dem Gyps, als reines Wasser mehr davon aufnimmt, als irgend eine der angewandten Flüssigkeiten, und eine 30 procentige ihn weniger zu lösen vermag, als eine verdünntere. Doch zeigen sich bei den letztern Lösungen einige Schwankungen. Die 5 procentige Flüssigkeit löst am meisten, die 10 procentige bedeutend weniger, bei der 15- und 20 procentigen steigt die Menge des löslichen Salzes, während sie bei der höchstprocentigen plötzlich wieder sehr abnimmt.

Der citronensaure Kalk ist in verdünnten Zuckerflüssigkeiten ebenfalls leichter löslich, als in concentrirten, doch sind die verschiedenen Lösungscoefficienten wenig von einander abweichend. Letztere sind bedeutend grösser, als die Lösungscoefficienten aller übrigen Salze, mit Ausnahme derer des schwefelsauren Kalks. Es erklärt sich hieraus auch sein besonders in neuerer Zeit ziemlich häufig nachgewiesenes Vorkommen in den Säften bei der Rübenzucker-Fabrication.

Ein durchaus abweichendes Verhalten zeigt, wie schon oben bemerkt wurde, die kohlensaure Magnesia. Sie ist zwar in Wasser mehr löslich, als in allen Zuckerflüssigkeiten, auch vermindert sich ihre Löslichkeit in der 5- und 10procentigen Lösung, doch plötzlich nehmen die Lösungscoefficienten von der 15procentigen Flüssigkeit beständig zu mit dem steigenden Zuckergehalt der angewandten Lösungen. Während die Löslichkeit der übrigen Salze im Allgemeinen desto mehr abnimmt, je concentrirter die Zuckerlösungen sind, so ist bei der kohlensauren Magnesia gerade das Entgegengesetzte der Fall. Von den angewandten Salzen ist es deshalb auch wohl das einzige, welches, wenn es überhaupt in der Praxis häufiger vorkäme, als Melassebildner anzusehen wäre, d. h. als ein Körper, der, weil er sich in concentrirten Zuckersäften mehr löst als in dünnen, durch seine Gegenwart die Krystallisation des Zuckers beeinträchtigen könnte.

In vorstehenden Zeilen haben wir die Löslichkeit der verschiedenen Salze in Zuckerlösungen besprochen; es wäre nun noch festzustellen, welchen Antheil an dieser Gesammtwirkung das Wasser allein hat. Hierzu ist es nothwendig, das in den verschiedenen Lösungen enthaltene Wasser zu ermitteln. In einer 5procentigen Lösung z. B., wo in 200 C.-C. 10 Grm. Zucker enthalten sind, werden diese 10 Grm. einen Raum von $\frac{10}{1{,}56}$ C.-C. einnehmen*), wenn 1,56 das specifische Gewicht des Zuckers ist. Dies sind 6,4 C.-C. Diese von 200 abgezogen, hinterlassen also 193,6 C.-C. Wasser. Auf eben diese Weise berechnet man den Wassergehalt sämmtlicher Lösungen und findet, dass die 10procentige Lösung 187,2; die 15procentige 170,8; die 20procentige 174,4 und die 30procentige 161,6 C.-C. Wasser enthält. Wieviel nun diese Wassermengen zu lösen im Stande sind, ermittelt man durch Rechnung. Aus der ersten Versuchsreihe ergiebt sich z. B., dass die 5procentige Lösung 0,3892 Gyps löse; um nun zu erfahren, welches Auflösungsvermögen die in dieser Lösung enthaltenen 193,6 C.-C. Wasser haben, setzt, man folgende Proportion an:

$$193{,}6 : 0{,}3892 = 200 : x,$$

woraus die Zahl 0,4020 resultirt.

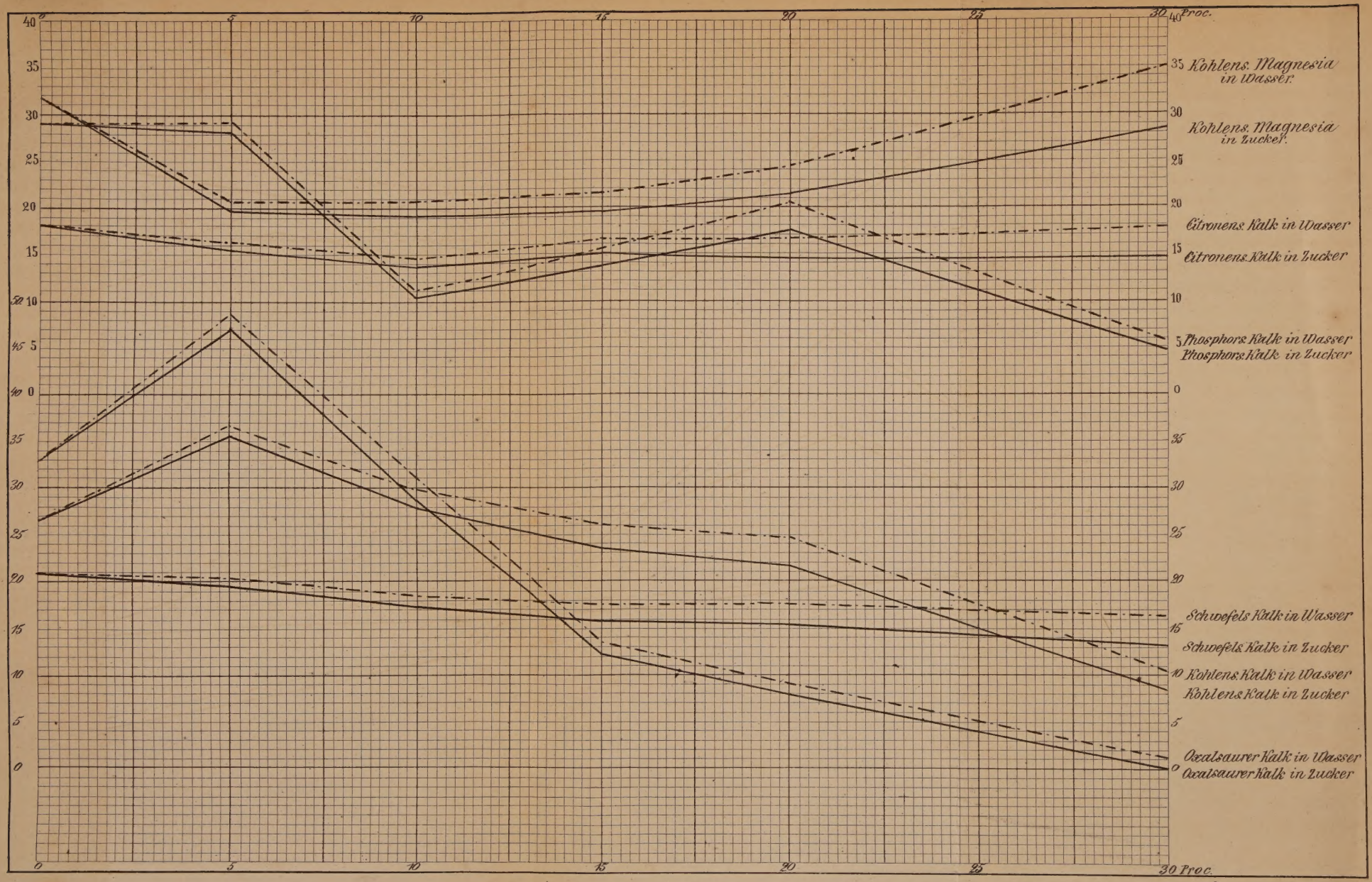
Die auf eben beschriebenem Wege erhaltenen Zahlen habe ich ebenfalls auf 1000 berechnet und lasse sie hier folgen.

*) Abgesehen von der vorhandenen Contraction, die ihrer Kleinheit wegen vernachlässigt werden kann.

Tabelle II.

	1000 C.-C.	968C.-C.	936C.-C.	904C.-C.	872C.-C.	808C.-C.
CaO, SO^3	2,0950	2,0100	1,8420	1,7620	1,7645	1,6495
CaO, CO^2	0,02685	0,03680	0,02985	0,02605	0,02485	0,01045
CaO, C^2O^3	0,03295	0,04860	0,03065	0,01355	0,00915	0,00120
$3\,CaO, PO^5$	0,02900	0,02915	0,01105	0,01535	0,02045	0,00585
$3\frac{1}{2}CaO, C^{12}H^5O^{11}$ . . .	1,81270	1,63060	1,47895	1,66495	1,66685	1,79925
MgO, CO^2	0,31710	0,20610	0,20640	0,21485	0,24440	0,35085

Beide Tabellen sind der Uebersicht wegen graphisch in der beiliegenden Zeichnung dargestellt, und ist zur weiteren Erklärung derselben wohl nichts zu sagen.


Proc.
Kohlens. Magnesia in Wasser.
Kohlens. Magnesia in Zucker.
Citronens. Kalk in Wasser
Citronens. Kalk in Zucker
Phosphors. Kalk in Wasser
Phosphors. Kalk in Zucker
Schwefels. Kalk in Wasser
Schwefels. Kalk in Zucker
Kohlens. Kalk in Wasser
Kohlens. Kalk in Zucker
Oxalsaurer Kalk in Wasser
Oxalsaurer Kalk in Zucker
0 5 10 15 20 25 30 Proc.